

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日      2 0 0 2 年 1 2 月 1 2 日  
Date of Application:

出 願 番 号      特 願 2 0 0 2 - 3 6 1 0 6 8  
Application Number:  
[ST. 10/C]:      [ J P 2 0 0 2 - 3 6 1 0 6 8 ]

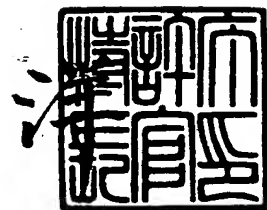
出 願 人      株式会社ブリヂストン  
Applicant(s):

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

2 0 0 5 年   1 月 1 9 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号   出証特 2 0 0 5 - 3 0 0 1 2 4 8

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-10783

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1 株式会社ブリヂストン 技術センター内

【氏名】 吉川 雅人

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1 株式会社ブリヂストン 技術センター内

【氏名】 杉山 秀夫

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1 株式会社ブリヂストン 技術センター内

【氏名】 豊澤 真一

【特許出願人】

【識別番号】 000005278

【氏名又は名称】 株式会社ブリヂストン

【代理人】

【識別番号】 100086911

【弁理士】

【氏名又は名称】 重野 剛

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004787

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 色素増感型太陽電池用電解質及び色素増感型太陽電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 三次元連続の網状骨格構造を有する高分子材料で構成された多孔質体に、酸化還元性物質を担持させてなることを特徴とする色素増感型太陽電池用電解質。

【請求項 2】 請求項 1 において、該多孔質体は、高分子材料と、該高分子材料よりも多量の低分子材料とを混合して該高分子材料が三次元連続の網状骨格構造を形成している前駆体を得、次いで該前駆体中の低分子材料を除去することにより製造されることを特徴とする色素増感型太陽電池用電解質。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 において、該高分子材料が、エチレンとプロピレンとを主成分とし、エチレン含有量が 60 重量%以上のエチレン-プロピレン系共重合体であることを特徴とする色素増感型太陽電池用電解質。

【請求項 4】 請求項 2 又は 3 において、該高分子材料と低分子材料との混合物中の高分子材料の割合が 30 重量%以下であることを特徴とする色素増感型太陽電池用電解質。

【請求項 5】 請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項において、該多孔質体の三次元連続の網状骨格構造の骨格の平均径が  $8\ \mu\text{m}$  以下であり、網目の開口の平均径が  $80\ \mu\text{m}$  以下であることを特徴とする色素増感型太陽電池用電解質。

【請求項 6】 請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項において、該多孔質体に酸化還元性物質の溶液を含浸し乾燥することにより酸化還元性物質を担持させてなることを特徴とする色素増感型太陽電池用電解質。

【請求項 7】 請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項において、該酸化還元性物質の担持量が該多孔質体に対して 5～90 重量%であることを特徴とする色素増感型太陽電池用電解質。

【請求項 8】 色素増感型半導体電極と、この色素増感型半導体電極に対向して設けられた対電極と、該色素増感型半導体電極と対電極との間に配置された固体状電解質とを有する色素増感型太陽電池において、該固体状電解質が請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項に記載の色素増感型太陽電池用電解質であることを特

徴とする色素増感型太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は色素増感型太陽電池用電解質及び色素増感型太陽電池に係り、特に色素増感型太陽電池に用いられる固体状電解質と、このような固体状電解質を備える色素増感型太陽電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

増感色素を吸着させた酸化物半導体を電極に用いて太陽電池を構成することは既に知られている。図1は、このような色素増感型太陽電池の一般的な構造を示す断面図である。図1に示す如く、ガラス基板等の基板1上に透明電極2が設けられ、この透明電極2上に分光増感色素を吸着させた金属酸化物半導体膜3が形成されている。この色素増感型半導体電極の透明電極2と対向して間隔をあけて対電極4が設置されており、そして側部が封止材5により封止され、色素増感型半導体電極と対電極4との間に電解質6が封入されている。色素吸着半導体膜3は、通常、色素を吸着させた酸化チタン薄膜よりなり、この酸化チタン薄膜に吸着されている色素が可視光によって励起され、発生した電子を酸化チタン微粒子に渡すことによって発電が行われる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

従来、色素増感型太陽電池の電解質は、一般に酸化還元性物質を溶媒に溶解してなる液状電解質であるため、封止部分からの液漏れ等の問題があり、このことが色素増感型太陽電池の耐久性、信頼性に影響を及ぼしていた。

【0004】

この問題を解決するために、従来、液状電解質を各種のポリマーに担持させて擬固体化することも提案されているが、色素増感型太陽電池の発電効率を損なうことのない、より安全性、耐久性に優れかつ安価な固体状電解質が望まれている。

## 【0 0 0 5】

本発明は上記従来の実情に鑑みてなされたものであって、色素増感型太陽電池の発電効率、耐久性、安全性の向上に有効でしかも安価に製造可能な色素増感型太陽電池用固体状電解質及び色素増感型太陽電池を提供することを目的とする。

## 【0 0 0 6】

## 【課題を解決するための手段】

本発明の色素増感型太陽電池用電解質は、三次元連続の網状骨格構造を有する高分子材料で構成された多孔質体に、酸化還元性物質を担持させてなることを特徴とする。

## 【0 0 0 7】

三次元連続の網状骨格構造を有する高分子材料で構成された多孔質体に、酸化還元性物質を担持させることにより、電解質を擬固体化することができる。この電解質は、色素増感型太陽電池の発電効率に影響を及ぼすことなく、安全性、耐久性に優れ、かつ安価に提供される。

## 【0 0 0 8】

本発明において、多孔質体は、高分子材料と、該高分子材料よりも多量の低分子材料とを混合して該高分子材料が三次元連続の網状骨格構造を形成している前駆体を得、次いで該前駆体中の低分子材料を除去することにより製造されたものであることが好ましく、この場合において、高分子材料と低分子材料との混合物中の高分子材料の割合が30重量%以下であることが好ましい。

## 【0 0 0 9】

また、高分子材料としては、エチレンとプロピレンとを主成分としエチレン含有量が60重量%以上のエチレン-プロピレン系共重合体が好ましく、多孔質体の三次元連続の網状骨格構造の骨格の平均径が8  $\mu$  m以下であり、網目の開口の平均径が80  $\mu$  m以下であることが好ましい。

## 【0 0 1 0】

このような多孔質体に酸化還元性物質を担持させるには、この多孔質体に酸化還元性物質の溶液を含浸し乾燥することにより酸化還元性物質を担持させることが好ましく、酸化還元性物質の担持量は多孔質体に対して5～90重量%である

ことが好ましい。

#### 【0011】

本発明の色素増感型太陽電池は、色素増感型半導体電極と、この色素増感型半導体電極に対向して設けられた対電極と、該色素増感型半導体電極と対電極との間に配置された固体状電解質とを有する色素増感型太陽電池において、該固体状電解質が、このような本発明の電解質であるものであり、発電効率、耐久性、安全性に優れ、安価に提供される。

#### 【0012】

##### 【発明の実施の形態】

以下に本発明の色素増感型太陽電池用電解質及び色素増感型太陽電池の実施の形態を詳細に説明する。

#### 【0013】

まず、本発明において、酸化還元性物質を担持する三次元連続の網状骨格構造の多孔質体について説明する。

#### 【0014】

この多孔質体の三次元連続の網状骨格構造を構成する高分子材料は、エチレン-プロピレン共重合体により形成されたものであることが好ましい。

#### 【0015】

かかる共重合体は、エチレンとプロピレンとを主成分とするエチレン-プロピレン系ゴム（EPR）であり、エチレン含有量が60重量%以上であることが好ましい。エチレン含有量が60重量%未満では高分子網状構造体の物性に劣る。エチレン含有量は、好ましくは65重量%以上、更に好ましくは70重量%以上であるが、その上限は95重量%、特に90重量%であることが好ましい。また、三次元連続網状骨格は、結晶構造、凝集構造等の硬質ブロック部分と、アモルファス構造などの軟質ブロック部分とを一緒に持ち合わせていることが好ましく、このためEPRの結晶化度は3%以上、好ましくは5%以上、最も好ましくは8%以上であることが好ましいが、その上限は60%、特に50%であることが好ましい。更に、エチレンのブロック性を表すポリエチレン部の融点（ $T_m$ ）は、示差走査熱量測定法（DSC）で25℃以上、好ましくは30℃以上、更に好

ましくは35℃以上とすることが望ましい。なお、共重合体の数平均分子量は、20000以上、好ましくは30000以上、更に好ましくは40000以上であることが好ましい。

#### 【0016】

上記共重合体は、必要によりエチレンとプロピレン以外の共重合成分を含んでも良い。この共重合成分としては、例えば1,5-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、エチリデン・ノルボルネン等が挙げられ、エチレン、プロピレンにこれら第三成分の1種又は2種以上を配合して、EPDMとしてもよい。この場合、第三成分の含有量は共重合体全体の1～15重量%、好ましくは2～10重量%とすることが望ましい。

#### 【0017】

更に、本発明にかかる三次元連続網状骨格は、上記EPR、EPDMに例えば水酸基などの親水基や、ニトロ基等の親油基を導入して変性し、その特性を変えることも用途によっては有効である。

#### 【0018】

このような共重合体から構成される三次元連続網状骨格は、図2に示すようなミクロ構造を有する。なお、図1において、11は上記共重合体からなる三次元連続網状骨格、12は開孔（内部連通空間）であり、この開孔12内に後述する酸化還元性物質が保持される。

#### 【0019】

ここで、骨格11の平均径dは8 $\mu$ m以下、好ましくは0.5～5 $\mu$ mの範囲、また開孔12の平均径Dは80 $\mu$ m以下、好ましくは1～50 $\mu$ mの範囲であるものが望ましい。更に、開孔率は40%以上、好ましくは50～95%の範囲であることが望ましい。

#### 【0020】

このような多孔質体は、例えば、上述したエチレン-プロピレン系共重合体等の高分子材料と、この高分子材料よりも多量の低分子材料を、該高分子材料が三次元連続網状骨格構造を形成し得る混合条件にて混合して高分子材料が三次元連続の網状骨格構造を形成している前駆体を得、この前駆体中の低分子材料を除去



することにより製造することができる。

#### 【0 0 2 1】

具体的には、高剪断型混合機などの高速攪拌機を用い、攪拌速度を 3 0 0 r p m 以上、好ましくは 5 0 0 r p m 以上、更に好ましくは 1 0 0 0 r p m 以上として混合する方法が挙げられる。高速に攪拌しない場合、例えばロールやローター型ミキサー、シリンダー型ミキサーを用い、低速度で混合したのでは、目的とするエチレン-プロピレン系共重合体等の高分子材料の均一な三次元連続網状骨格構造を得ることは困難である。また、混合温度は 1 0 0 ~ 2 5 0 ℃、好ましくは 1 5 0 ~ 2 0 0 ℃の範囲が望ましく、混合時間は 1 ~ 1 2 0 分、好ましくは 2 ~ 9 0 分程度が良い。

#### 【0 0 2 2】

なお、上述した混合を行った後、硫黄や有機過酸化化物等の加硫剤を混合するか、或いは電子線照射するなどの方法で架橋を行うこともできる。

#### 【0 0 2 3】

高分子材料と混合する低分子材料としては、固体でも液体でも良く、用途に応じて種々のものが使用可能である。低分子材料が有機材料であれば、その数平均分子量は 2 0 0 0 0 未満であり、好ましくは 1 0 0 0 0 以下、更に 5 0 0 0 以下であるものが良い。低分子材料としては特に制限はないが、次のものを例示することができる。

#### 【0 0 2 4】

軟化剤：鉱物油系、植物油系、合成系などの各種ゴム用、或いは樹脂用軟化剤。鉱物油系としては、アロマティック系、ナフテン系、パラフィン系等のプロセス油などが挙げられる。植物油としては、ひまし油、綿実油、あまに油、菜種油、大豆油、パーム油、やし油、落花生油、木ろう、パインオイル、オリーブ油など。

#### 【0 0 2 5】

可塑剤：フタル酸エステル、フタル酸混基エステル、脂肪族二塩基酸エステル、グリコールエステル、脂肪酸エステル、リン酸エステル、ステアリン酸エステル等の各種エステル系可塑剤、エポキシ系可塑剤、その他プラスチック用可塑剤

、又はフタレート系、アジペート系、セバケート系、フォスフェート系、ポリエーテル系、ポリエステル系などのNBR用可塑剤。

#### 【0026】

粘着付与剤：クマロン樹脂、クマロンーインデン樹脂、フェノールテルピン樹脂、石油系炭化水素、ロジン誘導体等の各種粘着付与剤（タッキファイヤー）。

#### 【0027】

オリゴマー：クラウンエーテル、含フッ素オリゴマー、ポリブテン、キシレン樹脂、塩化ゴム、ポリエチレンワックス、石油樹脂、ロジンエステルゴム、ポリアルキレングリコールジアクリレート、液状ゴム（ポリブタジエン、スチレンーブタジエンゴム、ブタジエンーアクリロニトリルゴム、ポリクロロプレン等）、シリコン系オリゴマー、ポリー $\alpha$ -オレフィン等の各種オリゴマー。

#### 【0028】

滑剤：パラフィン、ワックス等の炭化水素系滑剤、高級脂肪酸、オキシ脂肪酸等の脂肪酸系滑剤、脂肪酸アミド、アルキレンビス脂肪酸アミド等の脂肪酸アミド系滑剤、脂肪酸低級アルコールエステル、脂肪酸多価アルコールエステル、脂肪アルコール、多価アルコール、ポリグリコール、ポリグリセロール等のアルコール系滑剤、金属石鹸、混合系滑剤等の各種滑剤。

#### 【0029】

その他、ラテックス、エマルジョン、液晶、歴青組成物、粘土、天然のデンプン、糖、更に無機系のシリコンオイル、フォスファゼン等も使用することができる。更に、牛油、豚油、馬油等の動物油、鳥油、魚油、蜂蜜、果汁、チョコレート、ヨーグルトなどの乳製品、炭化水素系、ハロゲン化炭化水素系、アルコール系、フェノール系、エーテル系、アセタール系、ケトン系脂肪酸系、エステル系、窒素化合物系、硫黄化合物系等の有機溶剤、或いは種々の薬効成分、土壌改良剤、肥料類、石油類、水、水溶液なども用いることができる。

#### 【0030】

高分子材料と低分子材料との混合割合は、三次元連続網状骨格を構成する前記共重合体等の高分子材料の量をA、これ以外の低分子材料の量をBとしたとき、共重合体等の高分子材料の重量分率  $\left[ \{A / (A + B) \times 100\} \right]$  が、30%

以下、好ましくは7～25%であることが望ましい。

#### 【0031】

このようにして得られる前駆体は、高分子材料により形成される三次元連続の網状骨格構造の三次元連続網状骨格間（内部連通空間内）に上述した低分子材料が保持されたものであり、この前駆体から多量成分の低分子材料を除去することにより、本発明にかかる多孔質体を得ることができる。

#### 【0032】

この低分子材料の除去方法としては特に制限はないが、例えば適当な溶媒を用いて低分子材料を溶解抽出させた後、残留する溶媒を揮発乾燥する方法が適当である。

#### 【0033】

ここで、使用できる溶媒としては、エチレン-プロピレン系共重合体等の高分子材料が不溶又は難溶性で、低分子材料その他の成分が易溶性のものであればいずれのものも使用可能であり、例えばキシレン、トルエン、ベンゼン等の芳香族炭化水素類、ヘキセン、ペンテン等の不飽和脂肪族炭化水素類、ヘキサン、ペンタン等の飽和脂肪族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、エタノール、ブタノール等のアルコール類、塩化メチレン、クロロホルム等の塩化脂肪族炭化水素類、シクロヘキサノン等の脂環式炭化水素類、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、酢酸ブチルなどのエステル類、更に水、アルカリ水溶液、酸水溶液等が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して1回～複数回の抽出操作を行うことができる。

#### 【0034】

これらの溶媒による溶解抽出に際し、具体的には低分子材料を含む高分子材料の前駆体を小片又は薄膜化した後、これを上記溶媒中に浸漬して低分子材料の抽出を行うことが好適である。この場合、低分子材料を有効に回収するために、特に低分子材料が液状の場合、溶媒による溶解抽出の前段階として、前駆体をロールやプレスなどで圧縮したり、吸引機、真空機、遠心分離機、超音波装置などで物理的な力を加えて低分子材料の大部分を取り出し、その後溶媒による溶解抽出を行うことが推奨される。

## 【0035】

なお、このような抽出操作で得られた三次元連続の網状骨格構造の多孔質体に後処理を加えてその特性を変えることも有効である。例えば、紫外線、電子線、又は加熱によってポリマー成分を架橋させることによって、熱的安定性を増加させることができる。また、例えば界面活性剤、カップリング剤、ガスによるエッチング、プラズマ処理、スパッタ処理等により、多孔質体の親水性、疎水性、電気特性、光学特性、強度などを変えることも有効である。

## 【0036】

本発明においては、このようにして得られる多孔質体の低分子材料が除去された空隙（内部連通空間）に、酸化還元性物質を担持させる。多孔質体への酸化還元性物質の担持は、例えば、酸化還元性物質の溶液中にこの多孔質体を浸漬するなどして酸化還元性物質溶液を含浸させた後、乾燥する。

## 【0037】

酸化還元性物質としては、一般に電池や太陽電池などにおいて使用することができるものであれば特に限定されないが、 $\text{LiI}$ 、 $\text{NaI}$ 、 $\text{KI}$ 、 $\text{CaI}_2$ などの金属ヨウ化物とヨウ素の組み合わせ、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{NaBr}$ 、 $\text{KBr}$ 、 $\text{CaBr}_2$ などの金属臭化物と臭素の組み合わせが好ましく、これらの中でも、金属ヨウ化物とヨウ素の組み合わせが好ましい。

## 【0038】

溶液中の、これらの酸化還元性物質の濃度としては、 $0.01 \sim 1$  モル/Lの範囲が挙げられるが、特に $0.05 \sim 0.5$  モル/Lが好ましい。

## 【0039】

また、溶媒としては、プロピレンカーボネートなどのカーボネート化合物、アセトニトリルなどのニトリル化合物、エタノールなどのアルコール類、その他、水や非プロトン極性物質などが挙げられるが、これらの中でも、カーボネート化合物やニトリル化合物が好ましい。

## 【0040】

このような酸化還元性物質溶液に多孔質体を浸漬する場合、浸漬時間は5時間程度必要であるが、浸漬温度を高く設定すれば、酸化還元性物質溶液が活性化さ

れて浸透速度が速くなり、電解質の作製時間が短縮できるので好ましい。この浸漬温度は、ラジカル反応が起こらない程度に抑える必要があり、具体的には 35～65℃程度である。

#### 【0041】

含浸後の乾燥は室温で 0.5～1 時間程度行うことが好ましい。

#### 【0042】

このようにして得られる本発明の色素増感型太陽電池用電解質は、多孔質体に対する酸化還元性物質の担持量が少な過ぎると、電解質として機能に劣るものとなることから、多孔質体に対する酸化還元性物質担持量で 5 重量%以上であることが好ましい。この担持量が過度に多いと担持させた酸化還元物質が、多孔質体中からブリードしたり、多孔質体の強度が弱くなり電池組み立て時の取り扱いに支障が出るなどの懸念があるため、多孔質体に対する酸化還元性物質の担持量は、通常 5～90 重量%であることが好ましい。

#### 【0043】

本発明の色素増感型太陽電池は、電解質としてこのような本発明の色素増感型太陽電池用電解質を用いたものであるが、電解質以外の他の構成は、図 1 に示すような従来の色素増感型太陽電池と同様の構成とされる。

#### 【0044】

色素増感型太陽電池の基板 1 としては、通常ガラス板であり、通常珪酸塩ガラスであるが、可視光線の透過性を確保できる限り、種々のプラスチック基板等を使用することができる。基板の厚さは、0.1～10 mm が一般的であり、0.3～5 mm が好ましい。ガラス板は、化学的に或いは熱的に強化させたものが好ましい。

#### 【0045】

透明電極 2 としては、 $\text{In}_2\text{O}_3$  や  $\text{SnO}_2$  の導電性金属酸化物薄膜を形成したものや金属等の導電性材料からなる基板が用いられる。導電性金属酸化物の好ましい例としては、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  (ITO)、 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 、 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 、 $\text{ZnO}:\text{Al}$ 、 $\text{ZnO}:\text{F}$ 、 $\text{CdSnO}_4$  を挙げることができる。

#### 【0046】

分光増感色素を吸着させた金属酸化物半導体膜 3 の金属酸化物半導体としては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化アンチモン、酸化ニオブ、酸化タングステン、酸化インジウム、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、硫化カドミウムなどの公知の半導体の 1 種又は 2 種以上を用いることができる。特に、安定性、安全性の点から酸化チタンが好ましい。酸化チタンとしてはアナタース型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、無定形酸化チタン、メタチタン酸、オルソチタン酸などの各種の酸化チタン或いは水酸化チタン、含水酸化チタンが含まれるが、特に本発明ではアナタース型酸化チタンが好ましい。また金属酸化物半導体膜は微細な結晶構造を有することが好ましい。また多孔質膜であることも好ましい。金属酸化物半導体の膜厚は、10 nm 以上であることが一般的であり、100～1000 nm が好ましい。

#### 【0047】

酸化物半導体膜に吸着させる有機色素（分光増感色素）は、可視光領域及び／又は赤外光領域に吸収を持つものであり、種々の金属錯体や有機色素の 1 種又は 2 種以上を用いることができる。分光増感色素の分子中にカルボキシ基、ヒドロキシアシル基、ヒドロキシ基、スルホン基、カルボキシアシル基の官能基を有するものが半導体への吸着が速いため、好ましい。また、分光増感の効果や耐久性に優れているため、金属錯体が好ましい。金属錯体としては、銅フタロシアニン、チタニルフタロシアニンなどの金属フタロシアニン、クロロフィル、ヘミン、特開平 1-220380 号公報、特表平 5-504023 号公報に記載のルテニウム、オスミウム、鉄、亜鉛の錯体を用いることができる。有機色素としては、メタルフリーフタロシアニン、シアニン系色素、メロシアニン系色素、キサンテン系色素、トリフェニルメタン色素を用いることができる。シアニン系色素としては、具体的には、NK 1194、NK 3422（いずれも日本感光色素研究所（株）製）が挙げられる。メロシアニン系色素としては、具体的には、NK 2426、NK 2501（いずれも日本感光色素研究所（株）製）が挙げられる。キサンテン系色素としては、具体的には、ウラニン、エオシン、ローズベンガル、ローダミン B、ジブロムフルオレセインが挙げられる。トリフェニルメタン色素としては、具体的には、マラカイトグリーン、クリスタルバイオレット

が挙げられる。

#### 【0048】

有機色素（分光増感色素）を半導体膜に吸着させるこのためには、有機色素を有機溶媒に溶解させて形成した有機色素溶液中に、常温又は加熱下に酸化物半導体膜を基板とともに浸漬すれば良い。前記の溶液の溶媒としては、使用する分光増感色素を溶解するものであれば良く、具体的には、水、アルコール、トルエン、ジメチルホルムアミドを用いることができる。

#### 【0049】

色素増感型半導体電極は、基板 1 上に、透明電極（透明性導電膜）2 をコートし、その上に光電変換材料用半導体膜を形成し、上述のように色素を吸着して形成される。この色素増感型半導体電極に対電極 4 として別の透明性導電膜をコートしたガラス板などの基板を封止材 5 により接合させ、これらの電極間に本発明の電解質 6 を封入して本発明の太陽電池とすることができる。

#### 【0050】

この電解質の厚さは、色素増感型太陽電池の仕様によって異なるが、通常の場合、0.01～0.3mm 程度である。

#### 【0051】

また、対電極 4 としては、導電性を有するものであれば良く、任意の導電性材料が用いられるが、電解質の  $I_3^-$  イオン等の酸化型のレドックスイオンの還元反応を十分な速さで行わせる触媒能を持ったものの使用が好ましい。このようなものとしては、白金電極、導電材料表面に白金めっきや白金蒸着を施したもの、ロジウム金属、ルテニウム金属、酸化ルテニウム、カーボン、コバルト、ニッケル、クロム等が挙げられる。

#### 【0052】

本発明の色素増感型太陽電池は、前記色素増感型半導体電極、電解質及び対電極をケース内に収納して封止するが、それら全体を樹脂封止しても良い。この場合、その色素増感型半導体電極には光があたる構造とする。このような構造の電池では、その色素増感型半導体電極に太陽光又は太陽光と同等な可視光を当てると、色素増感型半導体電極とその対電極との間に電位差が生じ、両極間に電流が

流れるようになる。

【0 0 5 3】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例により限定されるものではない。

【0 0 5 4】

実施例 1

[電解質の製造]

数平均分子量が表 1 に示す物性のエチレン-プロピレン共重合体（1 0 重量%）とジイソデシル・アジペート（D I D A）（9 0 重量%）とを高剪断型混合機により表 1 に示す攪拌条件で混合し、前駆体を得た。得られた前駆体について、骨格の平均径  $d$  と開孔の平均径  $D$  を求めた。次に、アセトンで D I D A を溶解抽出して三次元連続の網状骨格構造の多孔質体を得、この多孔質体の骨格の平均径  $d$ 、開孔の平均径  $D$  を測定した。結果を表 1 に併記する。

【0 0 5 5】



【表 1】

EPR共重合体	エチレン含有量 (重量%)	78
	結晶化度 (%)	12
	T <sub>m</sub> (°C)	48
	数平均分子量	25万
低分子材料		DIDA
EPR共重合体の重量分率 (重量%)		10
攪拌条件	温度 (°C)	180
	回転数 (rpm)	3000
前駆体	骨格の平均径 (μm)	1~2
	開孔の平均径 (μm)	10~20
多孔質体	骨格の平均径 (μm)	1~2
	開孔の平均径 (μm)	10~20

## 【0056】

得られた多孔質体を 5 mm×5 mm×0.2 mm に裁断し、下記の酸化還元性物質溶液に 25℃ で 5 時間浸漬することにより、酸化還元性物質溶液を含浸させて、本発明の色素増感型太陽電池用電解質を得た。使用前に大気中で乾燥することで低沸点溶媒（アセトニトリル等）を飛ばし、多孔質体表面に粘着性が残っている状態で下記の電極間に入れた。

## 【0057】

[酸化還元性物質溶液]

溶媒：アセトニトリル：1 L

酸化還元性物質

ヨウ化リチウム：0.2 モル（重量）

1, 2 ジメチルー 3 - プロピルイミダゾリウムアイオダイド：0.2 モル

ヨウ素：0.1 モル

t-ブチルピリジン：0.4 モル

【0058】

なお、多孔質に対する酸化還元性物質の担持量は20重量%であった。

【0059】

[色素増感型太陽電池の製造]

2. 5×3 cmのガラス基板（厚さ：2 mm）上に、厚さ3000 ÅのITO膜を形成し、この上に厚さ10 μm、面積5 mm<sup>2</sup>の酸化チタン膜を形成した。

【0060】

分光増感色素として、シスージ（チオシアナト）ービス（2, 2'-ビピリジル-4-ジカルボキシレート-4'-テトラブチルアンモニウムカルボキシレート）ルテニウム（II）をエタノール液に3×10<sup>-4</sup> モル/Lで溶解した液に上記酸化チタン膜を形成した基板を入れ、室温で18時間浸漬して、色素増感型半導体電極を得た。分光増感色素の吸着量は、酸化チタン膜の比表面積1 cm<sup>2</sup>あたり10 μgであった。

【0061】

この色素増感型半導体電極に、対電極として、フッ素をドーピングした酸化スズをコートし、さらにその上に白金を担持した透明導電性ガラス板を用い、2つの電極の間に上記の電解質を入れ、この側面を樹脂で封止した後、リード線を取付けて、本発明の色素増感型太陽電池を作製した。

【0062】

得られた色素増感型太陽電池に、ソーラーシュミレーターで100 W/m<sup>2</sup>の強度の光を照射したところ、V<sub>oc</sub>（開回路状態の電圧）は0.72 Vであり、J<sub>sc</sub>（回路を短絡したとき流れる電流の密度）は9.2 mA/cm<sup>2</sup>であり、FF（曲線因子）は0.51であり、η（変換効率）は4.2%であった。この結果から、色素増感型太陽電池として有用であることが確認された。

【0063】

【発明の効果】

以上詳述した通り、本発明によれば色素増感型太陽電池の発電効率、耐久性、

安全性の向上に有効でしかも安価に製造可能な色素増感型太陽電池用固体状電解質及び色素増感型太陽電池が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

色素増感型太陽電池の一般的な構造を示す断面図である。

【図 2】

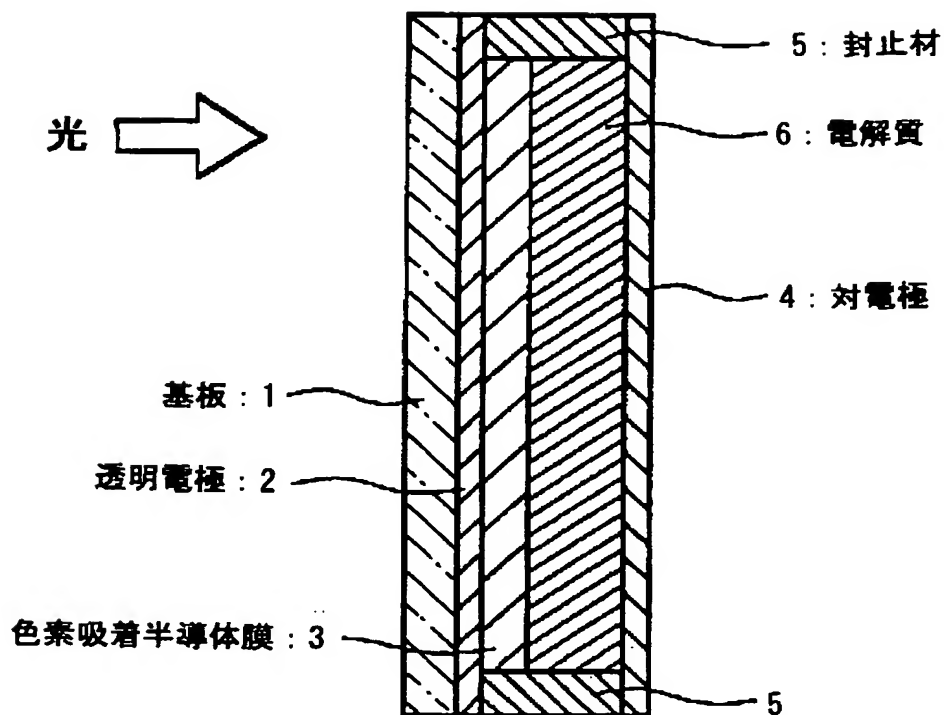
本発明に係る多孔質体の三次元連続の網状骨格構造を示す模式図である。

【符号の説明】

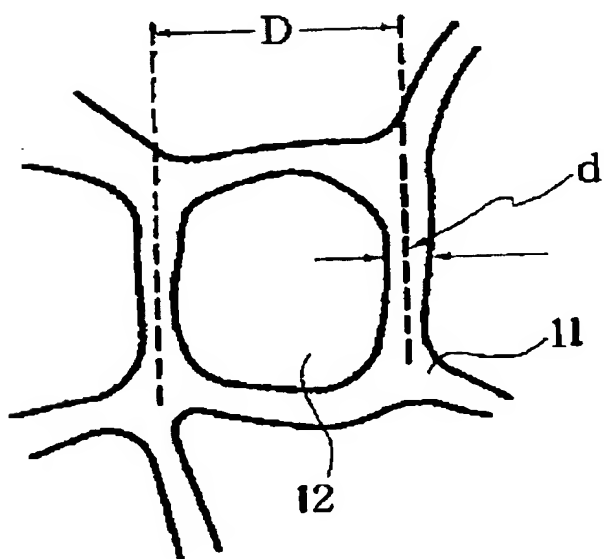
- 1 基板
- 2 透明電極
- 3 色素吸着半導体膜
- 4 対電極
- 5 封止材
- 6 電解質
- 1 1 三次元連続網状骨格
- 1 2 開孔

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 色素増感型太陽電池の発電効率、耐久性、安全性の向上に有効でしかも安価に製造可能な色素増感型太陽電池用固体状電解質及び色素増感型太陽電池を提供する。

【解決手段】 三次元連続の網状骨格構造を有する高分子材料で構成された多孔質体に、酸化還元性物質を担持させてなる色素増感型太陽電池用電解質。色素増感型半導体電極 2，3 と、この電極に対向して設けられた対電極 4 との間に、この電解質 6 を有する色素増感型太陽電池。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 6 1 0 6 8
受付番号	5 0 2 0 1 8 8 4 8 4 2
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0 0 9 3
作成日	平成 1 4 年 1 2 月 1 3 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成14年12月12日

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 6 1 0 6 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 5 2 7 8 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 7 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都中央区京橋 1 丁目 1 0 番 1 号
氏 名	株式会社ブリヂストン